

Beschreibung

Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes mit gleichzeitiger Gewinnung einer C₃/C₄-reichen Fraktion

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes, insbesondere eines Erdgasstromes, mit gleichzeitiger Gewinnung einer C₃/C₄-reichen Fraktion, wobei die Verflüssigung des Kohlenwasserstoff-reichen Stromes im Wärmetausch gegen wenigstens einen Kältemittel- und/oder Kältemittelgemischstrom erfolgt und die zu verflüssigende Kohlenwasserstoff-reiche
- 10 Strom nach einer Vorkühlung einer Trennkolonne, in der höhere Kohlenwasserstoffe aus dem zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Strom abgetrennt werden, unterworfen und anschließend einer weiteren Abkühlung und Verflüssigung unterworfen wird, wobei der Trennkolonne eine in der nachfolgenden Abkühlung des Kohlenwasserstoff-reichen Stromes gewonnene C₂₊-reiche Fraktion als
- 15 Rücklaufflüssigkeit zugeführt wird.

- Gattungsgemäße Verfahren, die insbesondere in Erdgasverflüssigungsanlagen realisiert werden, werden entweder als sog. LNG Baseload Plants – also Anlagen zur Verflüssigung von Erdgas zur Versorgung mit Erdgas als Primärenergie – oder als sog.
- 20 Peak Shaving Plants – also Anlagen zur Verflüssigung von Erdgas zur Deckung des Spitzenbedarfs – ausgelegt.

- Die vorgenannten Peak Shaving Plants werden mit Expansionsturbinen oder Kältemittelmischungen in den Kältekreisläufen betrieben. Die Kältekreisläufe enthalten
- 25 oft nur eine oder wenige Komponenten.

- LNG Baseload Plants werden im Regelfall mit Kältekreisläufen betrieben, die aus Kohlenwasserstoffgemischen bestehen. Diese Gemischkreisläufe sind energetisch effizienter als Expander-Kreisläufe und ermöglichen bei den großen
- 30 Verflüssigungsleistungen der Baseload Plants entsprechend relativ niedrige Energieverbräuche.

Bei diesen Anlagen müssen zur Erzeugung des Inventars der Gemischkreisläufe, zur Deckung von Verlusten im Betrieb und aufgrund von Produkthanforderungen die im Erdgas enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffe abgetrennt werden.

5 Dies geschieht üblicherweise dadurch, dass der zur verflüssigende Kohlenwasserstoffreiche Strom auf eine Temperatur von -10 bis -25 °C vorgekühlt und anschließend einer Trennkolonne zugeführt wird. Mittels einer geeigneten Kolonnenfiguration werden in der Trennkolonne sodann die höheren Kohlenwasserstoffe – gemeint sind hier die C₃₊-reichen Kohlenwasserstoffe sowie Benzol – aus dem zu verflüssigenden Strom
10 abgetrennt. Am Kopf der Trennkolonne wird eine C₂-reiche Fraktion abgezogen und der weiteren Abkühlung sowie Verflüssigung unterworfen. Die im Sumpf der Trennkolonne gewonnene C₃₊-Kohlenwasserstofffraktion wird hierbei soweit mit höheren Kohlenwasserstoffen angereichert, dass in dem C₂-reichen Kopfprodukt der Trennkolonne der gewünschte Heizwert eingestellt ist.

15 Die in der Trennkolonne aus dem zu verflüssigenden Strom abgetrennte, höhere Kohlenwasserstoffe enthaltende Fraktion wird im Regelfall anschließend rektifikatorisch in ihre Bestandteile zerlegt, wobei diese teilweise als sog. Make-up-Fractionen – beispielsweise C₂H₆ oder C₃H₈ – für den oder die Gemischkreisläufe verwendet oder
20 als weitere Produktströme gewonnen und ggf. einer Weiterverarbeitung zugeführt werden.

Die Auftrennung der vorgenannten C₃₊-reichen Fraktion wird bspw. mit folgenden Rektifikationskolonnen durchgeführt: Demethanizer, Deethanizer, Depropanizer und
25 evtl. Debutanizer. Diese Kolonnen ermöglichen die Erzeugung folgender Fraktionen: Methan, Ethan und Ethan-Make-Up, Propan und Propan-Make-Up, LPG (Flüssiggas) sowie eine C₅₊-Fraktion.

Nachteilig bei der vorbeschriebenen Verfahrensweise ist jedoch, dass die Ausbeute an
30 C₄-Kohlenwasserstoffen vergleichsweise gering ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein gattungsgemäßes Verfahren anzugeben, das die Gewinnung einer C₃/C₄-reichen Fraktion – der sog. LPG-Fraktion – mit möglichst hoher C₃-Ausbeute ermöglicht.

35

Zur Lösung dieser Aufgabe wird vorgeschlagen, dass der Trennkolonne als zusätzliche Rücklaufflüssigkeit eine C_4/C_5 -reiche Fraktion direkt und/oder indirekt zugeführt wird, wobei der Einspeisepunkt der C_4/C_5 -reichen Fraktion am Kopf der Trennkolonne liegt oder identisch mit dem Einspeisepunkt der C_{2+} -reichen Fraktion ist.

5

Unter dem Begriff "indirekt zugeführt" sei hierbei eine Verfahrensweise zu verstehen, bei der die der Trennkolonne als zusätzliche Rücklaufflüssigkeit zugeführte C_4/C_5 -reiche Fraktion einem anderen Strom, der der Trennkolonne zugeführt wird, beigemischt wird.

10

Erfindungsgemäß werden der Trennkolonne nunmehr zwei unterschiedliche Fraktionen als Rücklaufflüssigkeiten zugeführt.

15

Darüber hinaus wird – entsprechend einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens – sofern der Einspeisepunkt der C_4/C_5 -reichen Fraktion am Kopf der Trennkolonne liegt, zwischen dem Einspeisepunkt der C_4/C_5 -reichen Fraktion und dem Einspeisepunkt der C_{2+} -reichen Fraktion eine Massenübergangszone vorgesehen wird.

20

Fallen der Einspeisepunkt der C_4/C_5 -reichen Fraktion und der Einspeisepunkt der C_{2+} -reichen Fraktion zusammen, so kann – entsprechend einer alternativen, vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens – unterhalb des gemeinsamen Einspeisepunkts eine Massenübergangszone vorgesehen werden.

25

Zur Erzeugung der als zusätzlichen Rücklaufflüssigkeit benötigten C_4/C_5 -reichen Fraktion sind nunmehr zwei Verfahrensweisen, die auch miteinander kombiniert werden können, denkbar.

30

Sofern die in der Trennkolonne gewonnenen höheren Kohlenwasserstoffe in mehreren, der Trennkolonne nachgeschalteten Schritten rektifikatorisch aufgetrennt werden, wobei einer dieser Schritte die Zuführung der höheren Kohlenwasserstoffe in einen Depropanizer umfasst, kann die der Trennkolonne als zusätzliche Rücklaufflüssigkeit zugeführte C_4/C_5 -reiche Fraktion in einer Depropanizer-Seitenkolonne, der eine aus dem Depropanizer abgezogene C_{4+} -reiche Fraktion zugeführt wird, gewonnen werden.

35

Umfasst die der Trennkolonne nachgeschaltete rektifikatorische Auftrennung der

höheren Kohlenwasserstoffe einen Debutanizer so kann auch in diesem die als zusätzliche Rücklaufflüssigkeit benötigte C_4/C_5 -reiche Fraktion erzeugt werden.

5 Auch besteht die Möglichkeit, die der Trennkolonne als zusätzliche Rücklaufflüssigkeit zugeführte C_4/C_5 -reiche Fraktion in einer Seitenkolonne der Trennkolonne zu gewinnen, indem dieser Seitenkolonne aus der Trennkolonne eine C_{4+} -reiche Fraktion zugeführt wird.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren sowie weitere Ausgestaltungen desselben, die Gegenstände der abhängigen Patentansprüche darstellen, seien im Folgenden anhand der in den Figuren 1 und 2 dargestellten Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Hierbei zeigen:

15 **Figur 1:** Ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem die C_4/C_5 -reiche Fraktion in einer Depropanizer-Seitenkolonne gewonnen wird

20 **Figur 2:** Ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem die C_4/C_5 -reiche Fraktion in einer Seitenkolonne der Trennkolonne gewonnen wird

25 Gemäß der in der **Figur 1** dargestellten Verfahrensweise wird ein vorgekühlter und – falls erforderlich – vorbehandelter Erdgasstrom, der eine Temperatur zwischen -10 und -25 °C aufweist über Leitung 1 der Trennkolonne T1 zugeführt. Auf die ggf. notwendigen Vorbehandlungsschritte, wie beispielsweise Trocknung, CO_2 -Entfernung, Schwefelentfernung, etc. sei im Folgenden nicht näher eingegangen; die gängigen Verfahrensweisen sind dem Fachmann bekannt. Der über Leitung 1 herangeführte
30 Erdgasstrom weist typischerweise einen Druck zwischen 30 und 90 bar auf.

Am Kopf der Trennkolonne T1 wird über Leitung 2 eine C_2 -reiche Fraktion abgezogen und im Wärmetauscher E1 auf eine Temperatur zwischen -25 und -55 °C abgekühlt und dabei partiell kondensiert. Der partiell kondensierte Strom wird anschließend über
35 Leitung 3 einem Abscheider D zugeführt.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der Benzol-Gehalt der der Trennkolonne T1 als zusätzliche Rücklaufflüssigkeit zugeführten C₄/C₅-reichen Fraktion – auf die im Folgenden noch eingegangen werden wird – weniger als 500 ppm, vorzugsweise sogar weniger als 300 ppm. Dies hat zur Folge, dass die am Kopf der Trennkolonne T1 über Leitung 2 abgezogene C₂-reiche Fraktion einen Benzol-Gehalt von weniger als 1 ppm aufweist. Ein unerwünschtes Ausfrieren des Benzols in dem der Trennkolonne T1 nachgeschalteten Verflüssigungsteil kann dadurch wirkungsvoll vermieden werden.

10

Am Kopf des Abscheiders D wird über Leitung 4 eine C₁-reiche Fraktion abgezogen und der weiteren, in den Figuren 1 und 2 nicht dargestellten Abkühlung und Verflüssigung unterworfen.

15 Aus dem Sumpf des Abscheiders D wird über Leitung 5 eine C₂₊-reiche Fraktion abgezogen und der Trennkolonne T1 in deren oberen Bereich als Rücklaufflüssigkeit aufgegeben.

20 Oberhalb des Einspeisepunktes der über Leitung 5 der Trennkolonne T1 zugeführten C₂₊-reichen Fraktion ist eine Massenübergangszone M angeordnet. Diese weist typischerweise 3 bis 10 zusätzliche Böden auf; dies entspricht etwa 2 bis 7 theoretischen Böden.

25 Aus dem Sumpf der Trennkolonne T1 wird über Leitung 6 eine C₃₊-reiche Fraktion abgezogen und ggf. weiteren Prozessschritten unterworfen. Ein Teilstrom der aus dem Sumpf der Trennkolonne T1 abgezogenen C₃₊-reichen Fraktion wird hierbei der Trennkolonne T1 über Leitung 7, in der ein Wärmetauscher E2 angeordnet ist, als Reboilerstrom zugeführt.

30 Die im Regelfall mehrstufige Rektifikation der aus dem Sumpf der Trennkolonne T1 über Leitung 6 abgezogenen C₃₊-reichen Fraktion ist mit ihren unterschiedlichen Verfahrensvarianten dem Fachmann ebenfalls hinlänglich bekannt. Der gestrichelt gezeichnete Leitungsbereich 6' stehe hierbei für unterschiedlichste Verfahrensweisen, also beispielsweise die Zuführung der über Leitung 6 abgezogenen C₃₊-reichen
35 Fraktion in einen Demethanizer sowie einen nachgeschalteten Deethanizer. Über

Leitung 6" wird eine wie auch immer behandelte C₃₊-Kohlenwasserstoff-reiche Fraktion dem Depropanizer T2 zugeführt.

- Am Kopf des Depropanizers T2 wird über Leitung 9 eine C₃-
- 5 Kohlenwasserstoffproduktfraktion abgezogen und im Wärmetauscher E3 abgekühlt. Ein Teilstrom dieser Fraktion wird anschließend über Leitung 10 dem Depropanizer T2 als Rücklauf aufgegeben. Über die Leitungen 22 und 23 können Produktströme mit einer hohen C₃-Reinheit gasförmig bzw. flüssig abgezogen werden; diese dienen bspw. als C₃-Make-up für die Kältemittelgemischkreisläufe. Der restliche Teil der am Kopf des
- 10 Depropanizers T2 über Leitung 12 abgezogenen C₃/C₄-Produktfraktion – der sog. LPG-Produktfraktion – zugemischt wird; die so vereinigten Fraktionen werden anschließend über Leitung 13 abgegeben und ggf. einer Weiterverarbeitung zugeführt.

- Aus dem Sumpf des Depropanizers T2 wird über Leitung 8 eine C₅₊-reiche
- 15 Kohlenwasserstofffraktion abgezogen und falls gewünscht ebenfalls einer Weiterverarbeitung zugeführt.

- Über den Seitenabzug 14 wird dem Depropanizer T2 eine C₄₊-Kohlenwasserstofffraktion entnommen und der Seitenkolonne T3 zugeführt. Die
- 20 Seitenkolonne T3 dient insbesondere dazu, Benzol weitgehend aus der zugeführten C₄₊-Kohlenwasserstofffraktion zu entfernen. Zu diesem Zweck wird am Kopf der Kolonne T3 über Leitung 16 eine C₄/C₅-reiche Fraktion abgezogen, im Wärmetauscher E4 abgekühlt und über Leitung 17 einem Verzweigungspunkt zugeführt, an dem ein Teilstrom über Leitung 18 der Kolonne T3 als Rücklauf aufgegeben wird, während der
- 25 restliche Anteil der C₄/C₅-reichen Fraktion über die Leitungen 19 und 20 der Trennkolonne T1 als zusätzliche Rücklaufflüssigkeit zugeführt wird.

- Aus dem Sumpf der Seitenkolonne T3 wird über Leitung 15 eine C₅₊-reichen Fraktion abgezogen und dem Depropanizer T2 in dessen unteren Bereich zugeführt.

- 30 Die der Trennkolonne T1 als zusätzliche Rücklaufflüssigkeit zugeführte C₄/C₅-reiche Fraktion wird in einem Wärmetauscher E5 vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen -30 und -50 °C unterkühlt. Die optimale Eintrittstemperatur der der Trennkolonne T1 zugeführten C₄/C₅-reichen Fraktion wird im Wesentlichen von den Bedingungen
- 35 innerhalb der Trennkolonne T1 bestimmt.

Anstelle einer unmittelbaren Zuführung der als zusätzlichen Rücklaufflüssigkeit verwendeten C_4/C_5 -reichen Fraktion, kann diese auch – vollständig oder teilweise – über die strichpunktiert gezeichnete Leitung 21 dem Abscheider D zugeführt werden.

5 Der dem Abscheider D zugeführte (Teil)Strom würde dann aus dessen Sumpf über Leitung 5 mit der C_{2+} -reichen Fraktion der Trennkolonne T1 zugeführt.

Bei der in der **Figur 2** dargestellten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die als zusätzliche Rücklaufflüssigkeit benötigte C_4/C_5 -reiche Fraktion

10 nunmehr nicht in einer Seitenkolonne des Depropanizers T2 gewonnen, sondern in einer der Trennkolonne T1 zugeordneten Seitenkolonne T4.

Dazu wird der Trennkolonne T1 in deren unteren Bereich über Leitung 30 ein Strom entnommen und der Seitenkolonne T4 zugeführt. Aus dem Sumpf dieser

15 Seitenkolonne T4 wird über Leitung 31 eine C_{5+} -reiche Fraktion abgezogen und der Trennkolonne T1 zugeführt.

Am Kopf der Seitenkolonne T4 wird über Leitung 32 eine C_4/C_5 -reiche Fraktion abgezogen und im Wärmetauscher E6 abgekühlt; ein Teilstrom dieser Fraktion wird

20 über Leitung 33 der Seitenkolonne T4 als Rücklauf aufgegeben. Der Reststrom der über Leitung 32 aus dem Kopf der Seitenkolonne T4 abgezogenen C_4/C_5 -reichen Fraktion bildet die zusätzliche Rücklauffraktion für die Trennkolonne T1 und wird dieser über die Leitungen 34 und 35 zugeführt.

25 Wiederum kann in der Leitung 34 ein Wärmetauscher E7, der der Ab- bzw. Unterkühlung der C_4/C_5 -reichen Fraktion dient, vorgesehen sein.

Auch bei dieser Verfahrensführung kann die als zusätzliche Rücklaufflüssigkeit verwendete C_4/C_5 -reiche Fraktion entweder teilweise oder vollständig über die

30 strichpunktiert gezeichnete Leitung 36 dem Abscheider D zugeführt werden.

Zu beachten ist, dass eine Verfahrensführung gewählt wird, bei der der C_3 -Gehalt der der Trennkolonne T1 zugeführten C_4/C_5 -reichen Fraktion möglichst klein ist, um in der Trennkolonne T1 eine Abtrennung der C_{3+} -Komponenten mit möglichst hoher Ausbeute

35 realisieren zu können. Auch der Gehalt an C_4 -Komponenten in der der Trennkolonne

T1 zugeführten C₄/C₅-reichen Fraktion sollte möglichst klein sein, um die in der Trennkolonne T1 bereits erreichte hohe Ausbeute an C₄-Kohlenwasserstoffen nicht zu verschlechtern. Folglich sollte der Gehalt an C₅-Kohlenwasserstoffen möglichst groß gewählt werden, um eine effiziente Abtrennung von C₃₊-Kohlenwasserstoffen zu bewirken.

Das mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gewonnene LPG ist deshalb von großem wirtschaftlichen Wert, da LPG bei Umgebungstemperaturen verflüssigbar ist, einen hohen Energieinhalt aufweist und gut transportierbar ist. Darüber hinaus kann LPG umweltfreundlich verbrannt werden. Die C₃-Ausbeute des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt bei mehr als 60 %, die des LPG's bei mehr als 90 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes,
insbesondere eines Erdgasstromes, mit gleichzeitiger Gewinnung einer C₃/C₄-
reichen Fraktion, wobei die Verflüssigung des Kohlenwasserstoff-reichen Stromes
5 im Wärmetausch gegen wenigstens einen Kältemittel- und/oder
Kältemittelgemischstrom erfolgt und die zu verflüssigende Kohlenwasserstoff-
reiche Strom nach einer Vorkühlung einer Trennkolonne, in der höhere
Kohlenwasserstoffe aus dem zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Strom
abgetrennt werden, unterworfen und anschließend einer weiteren Abkühlung und
10 Verflüssigung unterworfen wird, wobei der Trennkolonne eine in der
nachfolgenden Abkühlung des Kohlenwasserstoff-reichen Stromes gewonnene
C₂₊-reiche Fraktion als Rücklaufflüssigkeit zugeführt wird, **dadurch**
gekennzeichnet, dass der Trennkolonne (T1) als zusätzliche Rücklaufflüssigkeit
eine C₄/C₅-reiche Fraktion (20, 35) direkt und/oder indirekt zugeführt wird, wobei
15 der Einspeisepunkt der C₄/C₅-reichen Fraktion (20, 35) am Kopf der Trennkolonne
(T1) liegt oder identisch mit dem Einspeisepunkt der C₂₊-reichen Fraktion (5) ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Einspeisepunkt der C₄/C₅-reichen Fraktion
20 am Kopf der Trennkolonne liegt, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem
Einspeisepunkt der C₄/C₅-reichen Fraktion (20, 35) und dem Einspeisepunkt der
C₂₊-reichen Fraktion (5) eine Massenübergangszone (M) vorgesehen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Einspeisepunkt der C₄/C₅-reichen Fraktion
25 identisch mit dem Einspeisepunkt der C₂₊-reichen Fraktion ist, dadurch
gekennzeichnet, dass unterhalb des gemeinsamen Einspeisepunkts eine
Massenübergangszone (M) vorgesehen wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, bei dem die in der
30 Trennkolonne gewonnenen höheren Kohlenwasserstoffe in mehreren Schritten
rektifikatorisch aufgetrennt werden, wobei einer dieser Schritte die Zuführung der
höheren Kohlenwasserstoffe in einen Depropanizer (T2) umfasst, dadurch
gekennzeichnet, dass die der Trennkolonne (T1) als zusätzliche
Rücklaufflüssigkeit zugeführte C₄/C₅-reiche Fraktion (20, 35) in einer

Depropanizer-Seitenkolonne (T3), der eine aus dem Depropanizer (T2) abgezogene C₄₊-reiche Fraktion (14) zugeführt wird, gewonnen wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, bei dem die in der
5 Trennkolonne gewonnenen höheren Kohlenwasserstoffe in mehreren Schritten
rektifikatorisch aufgetrennt werden, wobei einer dieser Schritte die Zuführung der
höheren Kohlenwasserstoffe in einen Debutanizer umfasst, dadurch
gekennzeichnet, dass die der Trennkolonne (T1) als zusätzliche
Rücklaufflüssigkeit zugeführte C₄/C₅-reiche Fraktion (20, 35) in dem Debutanizer
10 gewonnen wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die der Trennkolonne (T1) als zusätzliche
Rücklaufflüssigkeit zugeführte C₄/C₅-reiche Fraktion (20, 35) in einer
15 Seitenkolonne (T4) der Trennkolonne (T1) gewonnen wird, indem dieser
Seitenkolonne (T4) aus der Trennkolonne (T1) eine C₄₊-reiche Fraktion (30)
zugeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch
20 gekennzeichnet, dass die der Trennkolonne (T1) als zusätzliche
Rücklaufflüssigkeit zugeführte C₄/C₅-reiche Fraktion (20, 35) vor ihrer Zuführung
abgekühlt wird (E5, E7).
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die der Trennkolonne
25 (T1) als zusätzliche Rücklaufflüssigkeit zugeführte C₄/C₅-reiche Fraktion (20, 35)
bei ihrer Abkühlung (E5, E7) zumindest teilweise kondensiert wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, dadurch
30 gekennzeichnet, dass der Benzol-Gehalt der der Trennkolonne (T1) als
zusätzliche Rücklaufflüssigkeit zugeführten C₄/C₅-reiche Fraktion (20, 35) weniger
als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 300 ppm beträgt.



